

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/098947 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 63/78, 63/85, 63/183

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZIMMER AG [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04182

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. April 2002 (16.04.2002)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Eckhard [DE/DE]; Wilhelmshöher Strasse 18 D, 60389 Frankfurt am Main (DE). WILHELM, Fritz [DE/DE]; Rindeler Strasse 79 A, 61184 Karben (DE).

(25) Erreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: ZIMMER AG; Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

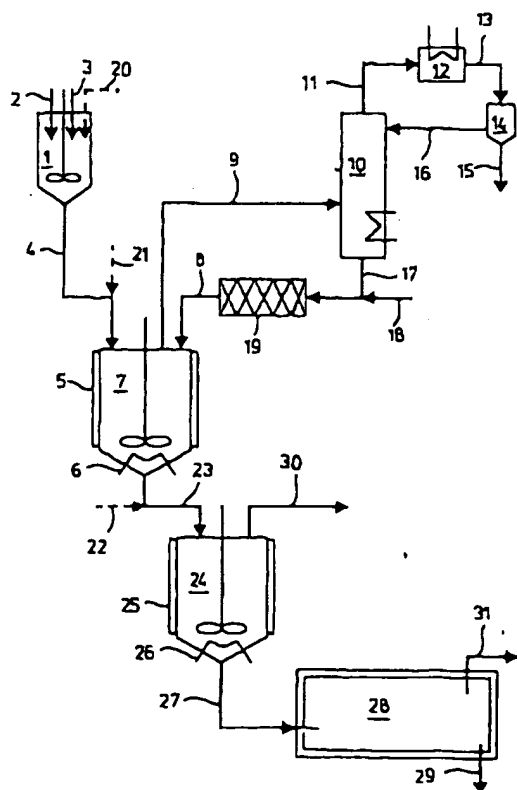
(30) Angaben zur Priorität:  
101 27 146.8 2. Juni 2001 (02.06.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYBUTYLENTEREPHTHALAT



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of PBT, whereby a mixture of BDO and TPA are esterified in the presence of a catalyst solution and the esterified product polycondensed. In order to prevent the formation of deposits in the PBT, the catalyst solution contains 0.05 to 10 wt. % alkyl titanate, 85 to 99 wt. % BDO, 50 to 50000 ppm dicarboxylic acids and at most 0.5 wt. % water.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von PBT wird ein Gemisch aus BDO und TPA in Gegenwart einer Katalysatorlösung verestert und das Veresterungsprodukt polykondensiert. Um die Bildung von Ablagerungen im PBT zu vermeiden, enthält die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm Dicarbonsäure und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser.

WO 02/098947 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit Internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

### Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat

#### Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Terephthalsäure (TPA) oder aus Butandiol (BDO) und Dimethylterephthalat (DMT), bei dem ein Gemisch aus BDO und TPA oder BDO und DMT in Gegenwart von Alkyltitanat enthaltender Katalysatorlösung bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260 °C einer Veresterung bzw. Umesterung und anschließend einer Polykondensation unterworfen wird.

Bekanntlich wird PBT aus TPA oder DMT durch Umsetzung mit BDO unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Aus der Vielzahl verwendeter Katalysatoren haben sich insbesondere Alkyltitanate, vorzugsweise Tetrabutylorthotitanat und Tetraisopropylorthotitanat auf Grund ihrer Effizienz und großtechnischen Verfügbarkeit durchgesetzt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 21, Seite 237). Die Alkyltitanate besitzen Eigenschaften, die sich bei der Herstellung von PBT nachteilig auswirken, weil sie zur Hydrolyse neigen und insbesondere beim Verfahren zur Herstellung von PBT auf Basis von TPA bei der Veresterung unlösliche Partikel bilden, die nicht nur die Standzeiten der Filter für die PBT-Schmelze verkürzen, sondern auch die Qualität des hergestellten PBT beeinträchtigt. In Folge ihrer Flüchtigkeit, thermischen Zersetzbarkeit und leichten Reduzierbarkeit können Alkyltitanate auch titanhaltige dunkel Abscheidungen an den Reaktorwänden und in der Prozesskolonne bilden, die die Qualität des hergestellten PBT beeinträchtigen.

Um die negativen Effekte von Alkyltitanat bei der Herstellung von PBT zu vermeiden, sind verschiedene Stabilisierungsmethoden für die Katalysatoren bekannt (WO-A-99/45 056), indem diesen zusätzliche prozessfremde Stoffe zugesetzt sind, die aber wiederum Nachteile mit sich bringen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine hydrolyse- und lagerstabile Katalysatorlösung mit verbesserter Reaktivität bereitzustellen, die bei der Herstellung von PBT, insbesondere auch bei der Veresterung keine Ablagerungen bildet. Darüber hinaus sollen schädliche Einflüsse auf das hergestellte PBT sowie auch störende Rückstände auf den Produktschmelzefiltern vermieden werden.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50.000 ppm, vorzugsweise 50 bis 30.000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält. Eine solche Katalysatorlösung bildet eine klare, partikelfreie Mischung der angeführten Komponenten.

Die Katalysatorlösung ist sowohl für die kontinuierliche als auch die diskontinuierliche Herstellung von PBT durch Veresterung von TPA mit BDO als auch für die Umesterung von DMT mit BDO geeignet. Die Katalysatorlösung kann unter inerten Bedingungen dauerhaft bei Temperaturen oberhalb von 25 °C in flüssigem und bei Temperaturen unterhalb von 20 °C auch in festem Zustand gelagert werden. Ein entscheidender Vorteil der Katalysatorlösung ist, dass ihre hervorragende Stabilität auf der Verwendung prozesskonformer Komponenten, die vollständig in das hergestellte PBT eingebaut sind und nicht als nachteilig wirkendes Nebenprodukt zurückbleiben, beruht. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von TPA oder Isophthalsäure in BDO als Lösungsvermittler für Alkyltitanat herausgestellt, da dadurch die Polymereigenschaften von TPT nicht oder nur unwesentlich beeinflusst werden.

Die Herstellung der Katalysatorlösung erfolgt dadurch, dass zunächst eine Vorlösung durch Mischen von BDO mit Alkyltitanat bei Temperaturen von 50 bis 230 °C erzeugt und dieser Vorlösung Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester zugesetzt wird.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Katalysatorlösung besteht darin, dass zunächst eine Vorlösung durch Mischen von BDO mit Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester bei Temperaturen von 50 bis 230 °C erzeugt und dieser Vorlösung Alkyltitanat zugegeben wird. Die Katalysatorlösungen dürfen nur einen begrenzten Wassergehalt von höchstens 0,5 Gew.-% aufweisen, da bei einem größeren Wassergehalt bei der weiteren Verarbeitung Trübungen oder Ausfällungen entstehen können. Die Katalysatorlösungen weisen einen Trübungswert NTU (Normal Turbidity Unit) von  $\leq 1$  auf. Der NTU-Wert, der einen Maßstab für die Trübung von Lösungen darstellt, wird an einer 10 Gew.-%-igen Lösung von Polyester in Phenol/Dichlorbenzol (3:2 Gew.-Teile) im Nephelometer der Firma Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) mit einer Küvette von 22, 2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen DIN-Norm 38 404, Teil 2 bestimmt. Dabei wird die Intensität des Streulichts im Vergleich zu einer Formalinstandardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU) gemessen wird. Lösungen mit NTU-Werten  $\leq 2$  sind vollständig klar; bei NTU-Werten  $\geq 2$  treten zunehmend Trübungen auf.

Für die Herstellung der Katalysatorlösungen sind sowohl aromatische als auch aliphatische Dicarbonsäuren einzeln oder zu mehreren als Gemisch einsetzbar. Aromatische Dicarbonsäuren sind u.a. TPA und Isophthalsäure. Zu den aliphatischen Dicarbonsäuren gehören u.a. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren sind ganz oder teilweise durch aromatische und aliphatische Hydroxycarbonsäuren und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester, insbesondere Hydroxybutylterephthalsäuremonoester ersetzbar. Aromatischen Hydroxycarbonsäuren sind u.a. 3-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzoesäure. Aliphatischen Hydroxycarbonsäuren sind u.a. Hydroxybuttersäure, Hydroxypropionsäure und Glykolsäure. Es können auch Gemische dieser Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden. Die Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester werden im Prozess aus TPA und BDO gebildet. Als Alkyltitanat haben sich insbesondere Tetraäthylorthotitanat und Tetraisopropyltitanat als geeignet erwiesen.

Zur Herstellung von PBT ist es möglich, die Katalysatorlösung im Verfahren an einer Stelle oder gleichzeitig auch an mehreren Stellen zu dosieren. So kann die Katalysatorlösung beispielsweise bereits dem Pastenansatz oder in eine nachfolgende

Prozessstufe oder in eine Schmelztransferleitung zudosiert werden. Möglich ist auch, die Katalysatorlösung in den Rücklaufstrom des BDO von der Prozesskolonne zur ersten Prozessstufe und gegebenenfalls in eine nachfolgende Prozessstufe einzuspeisen.

In der Zeichnung ist das Verfahren zur Herstellung von PBT aus BDO und TPA als apparatives Fließbild beispielhaft dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert:

Einem Rührbehälter (1) werden über Leitung (2) TPA und über Leitung (3) BDO zugeführt und zu einer Paste gemischt, die über Leitung (4) in einen mit einem Heizmantel (5) umgebenen und mit einem zusätzlichen Heizelement (6) ausgerüsteten Rührreaktor (7) zur Veresterung eingespeist wird. Bei der Veresterung entstehen ein flüssiges BDO-Oligomeren-Gemisch und Dampf, letzterer besteht im wesentlichen aus Wasser, BDO, Tetrahydrofuran (THF). Im Falle der Umesterung von DMT im Rührreaktor (7) enthält der gebildete Dampf im wesentlichen Methanol, BDO, THF und Wasser. Die Veresterung im Rührreaktor (7) erfolgt in Gegenwart der über Leitung (8) zugeführten Katalysatorlösung. Der im Rührreaktor (7) gebildete Dampf verlässt über Leitung (9) den Rührreaktor (7) und wird der Destillationskolonne (10) zugeführt, in der Wasser und THF über Kopf abgetrennt werden. Das Kopfprodukt der Destillationskolonne (10) wird über Leitung (11) dem Kühler (12) zugeführt, aus dem das Kondensat über Leitung (13) zu dem Rücklaufverteiler (14) läuft. Aus dem Rücklaufverteiler (14) werden Wasser und THF über Leitung (15) abgezogen und der Rücklauf über Leitung (16) zu Kopf der Destillationskolonne (10) zurückgeführt. Aus dem Sumpf der Destillationskolonne wird über Leitung (17) ein aus schwerer siedenden Komponenten bestehendes, üblicherweise 90 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 3000 ppm Dicarbonsäure und Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester enthaltendes Gemisch abgezogen, die durch Monomeren-Verdampfung und eine, gegebenenfalls durch nachfolgende Hydrolyse von Esterbindungen entsteht. Über Leitung (18) wird dem in Leitung (17) strömenden Gemisch Alkyltitanat zudosiert, so dass die für die Katalysatorlösung gewünschte Zusammensetzung entsteht. Im Falle der Umesterung von DMT ist es vorteilhaft, neben Alkyltitanat Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure im Gewichts-Verhältnis Titan : Säure von 10 : 1 bis 1 : 10 über Leitung (18) als Vorlösung in Leitung (17) einzuspeisen. Das Gemisch aus schwerer siedenden Komponenten und Katalysatorlösung durchläuft eine Mischstrecke (19), in der die Homogenisierung durch statische Mischelemente auf einem relativ kurzen

Strömungsweg erreicht wird. Über Leitung (8) gelangt dann die fertige Katalysatorlösung in den Rührreaktor (7). Die Katalysatorlösung kann ganz oder teilweise auch über Leitung (20) dem Rührbehälter (1) aufgegeben, und/oder über Leitung (21) in die Leitung (4) dem Pastenstrom und/oder über Leitung (22) in die Transferleitung (13) für das aus dem Rührreaktor (7) entstandene Veresterungsprodukt zum Rührreaktor (24) zur Vorkondensation eingespeist werden. Der Rührreaktor (24) besitzt einen Heizmantel (25) und ein zusätzliches Heizelement (26). Über Leitung (27) wird das aus dem Reaktor (24) stammende Prepolymer dem Reaktor (28) der Polykondensation zugeführt. Das erzeugte PBT wird über Leitung (29) abgepumpt. Über Leitung (30) werden die gebildeten Dämpfe aus dem Rührreaktor (24) und über Leitung (31) aus dem Reaktor (28) abgesaugt. Die Temperaturen in den Reaktoren (7, 24, 28) liegen im Bereich von 130 bis 260 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nachstehend durch mehrere Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### 1.0 Herstellung von Vorlösungen für die Katalysatorlösungen

1.1 97,85 Gew.-% BDO mit einem Wassergehalt von 0,3 Gew.-% werden mit 0,05 Gew.-% TPA versetzt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 30 min. lang gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Vorlösung ist klar, es bilden sich keine Ausfällungen und der NTU-Wert beträgt 0,36. Bei Lagerung der Vorlösung unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 25 °C behält diese über eine Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz, wie ein unveränderte NTU-Wert zeigt.

Für den Fall, dass die Vorlösung ohne Erhitzung auf eine Temperatur von 80 °C erzeugt wird, bilden sich innerhalb von 24 h Ausfällungen.

1.2 96,5 Gew.-% BDO mit einem Wassergehalt von 0,15 Gew.-% werden mit 1,5 Gew.-% Isophthalsäure versetzt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt, 30 min. lang bei dieser Temperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Vorlösung ist klar, es bilden sich keine Ausfällungen. Der NTU-Wert beträgt 0,35. Bei Lagerung unter Luftabschluss bei

einer Temperatur von 25 °C bleibt die Konsistenz der Vorlösung über eine Dauer von 14 Tagen erhalten. Der NTU-Wert bleibt unverändert.

## 2.0 Herstellung von Katalysatorlösungen

- 2.1 Es werden der gemäß Beispiel 1.1 erzeugten Vorlösung bei einer Temperatur von 40 °C 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugegeben und das Rühren bei einer Temperatur von 80 °C eine Stunde lang fortgesetzt. Die gebildete Katalysatorlösung ist klar, besitzt eine gelbliche Eigenfarbe und einen NTU-Wert von 0,50. Die unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 25 °C über eine Dauer von 14 Tagen gelagerte Katalysatorlösung behält ihre Konsistenz, was durch einen NTU-Wert von 0,44 belegt wird.
- 2.2 Es werden der nach Beispiel 1.2 erzeugten Vorlösung bei einer Temperatur von 40 °C 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugesetzt und das Rühren bei einer Temperatur von 80 °C eine Stunde lang fortgesetzt. Die auf diese Weise erzeugte Katalysatorlösung behält bei einer Lagerungstemperatur von 25 °C und unter Luftabschluss für die Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz, wie NTU-Wert = 0,91 zeigt.
- 2.3 Es werden der nach Beispiel 1.2 hergestellten Vorlösung bei einer Temperatur von 40 °C 7,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat unter Rühren zugegeben und das Rühren bei einer Temperatur von 80 °C eine Stunde lang fortgesetzt. Die erzeugte Katalysatorlösung ist klar und behält unter Luftabschluss bei einer Lagerungstemperatur von 25 °C über eine Dauer von 14 Tagen ihre Konsistenz. Der NTU-Wert beträgt 0,89.
- 2.4 97,4 Gew.-% BDO werden mit 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat vermischt und unter Rühren auf 80 °C erwärmt, dann 0,5 Gew.-% TPA zugegeben, unter Rühren auf eine Temperatur von 160 °C erhitzt und über eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, wobei TPA vollständig gelöst wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur besitzt die Katalysatorlösung einen NTU-Wert von 0,66. Die Katalysatorlösung behält bei einer Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer



Temperatur von 25 °C unter Luftabschluss ihre Konsistenz. Der NTU-Wert bleibt unverändert.

Ebenso klare Katalysatorlösungen ergeben sich, wenn an Stelle von TPA die gleiche Menge p-Hydroxybenzoesäure oder Malonsäure eingesetzt wird; Proben dieser Katalysatorlösung zeigen einen NTU-Wert von 0,69 für p-Hydroxybenzoesäure und einen NTU-Wert von 0,79 für Malonsäure.

2.5 Einer Probe des Rücklaufs des BDO aus dem Sumpf der Prozesskolonne einer kontinuierlichen Anlage zur Veresterung von TPA und BDO, die 3000 ppm TPA-Äquivalente auf Grund der gemessenen Säurezahl enthält, werden bei einer Temperatur von 85 °C 2 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat zudosiert. Die gebildete Katalysatorlösung ist mit einem NTU-Wert = 0,51 klar; sie behält während einer Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25 °C ihre Konsistenz.

2.6 In den 190 °C heißen Rücklaufstrom des BDO aus dem Sumpf der Prozesskolonne, der 3000 ppm TPA-Äquivalente enthält, wird Tetrabutylorthotitanat mit einer Temperatur von 25 °C in einer Menge von 0,07 Gew.-% dosiert und in einer Mischstrecke bestehend aus 6 statischen Mischern mit dem BDO vermischt. Die resultierende Katalysatorlösung wird als modifizierter Rücklauf aus der Prozesskolonne in den Veresterungsreaktor gespeist, wobei eine Titankonzentration von 100 ppm bezogen auf PBT eingestellt wird. Diese Katalysatorlösung weist einen NTU-Wert von 0,57 auf, ihre Konsistenz bleibt über eine Lagerungsdauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25 °C erhalten.

Die Konsistenz der gemäß den Beispiel 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 hergestellten Katalysatorlösungen unter Einwirkung von Feuchtigkeit wird bei Raumtemperatur geprüft, indem Proben von Katalysatorlösungen von jeweils 100g und einer Temperatur von 25 °C mit 0,5g, 1,2g und 5,0g Wasser versetzt werden, so dass sich der anfängliche Wassergehalt des BDO ausgehend von einem anfänglichen Wassergehalt von 0,3 Gew.-% auf 0,8g, 1,5g und 6,3g erhöht. Bei Lagerung unter Luftabschluss für die Dauer von 14 Tagen bei einer Temperatur von 25 °C bleibt die Konsistenz der Katalysatorlösungen mit einem Wassergehalt von 0,8g unverändert. Es hat sich weiter gezeigt, dass Katalysatorlösungen, die einen Wassergehalt von  $\geq 1g$  aufweisen, bereits

nach 2 Stunden trüb werden und sich innerhalb von 4 Tagen ein irreversibler Niederschlag bildet.

### 3.0 Diskontinuierliche Herstellung von PBT-Prepolymer

3.1 Ein 5 l – Rührreaktor wird mit 22,5 g einer nach Beispiel 2.2 hergestellten Katalysatorlösung, 1127 g TPA (einschließlich der in der Katalysatorlösung gelösten Menge) und 1813 g BDO (einschließlich des in der Katalysatorlösung enthaltenen BDO) beschickt. Die Befüllung wird nach dreimaliger Inertisierung mit Stickstoff innerhalb von 2 Stunden unter Rühren auf eine Temperatur von 235 °C bei Normaldruck aufgeheizt und bei dieser Temperatur über 2 Stunden bei einem Druck von 400 mbar verestert. Danach folgt über eine Dauer von insgesamt 100 min. eine Vorkondensation bei einer Temperatur von 240 °C, einem Druck von 50 mbar und einer Rührgeschwindigkeit von 100 min<sup>-1</sup>.

Nach Beendigung der Vorkondensation wird die Schmelze mittels Stickstoff als Strahl aus dem Reaktor gedrückt und auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Pfanne aufgefangen und erstarrt. Zur Analyse wird das Produkt gemahlen und dessen Intrinsische Viskosität und Filterbelastungswert bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Intrinsische Viskosität (IV) wird bei 25 °C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3:2 Gewichtsteile) gemessen und stellt ein Maß für das Molekulargewicht der Probe dar.

Das Filtrationsverhalten der Produktschmelzen ergibt sich durch Messung des für die Reinheit der Produkte charakteristischen Filterbelastungswertes, indem das bei einer Temperatur von 130 °C und unter einem reduzierten Druck von < 1 mbar über 13 Stunden getrocknetes PBT-Prepolymer in einem Laborextruder aufgeschmolzen und durch einen Scheibenfilter mit einer Maschenweite von 15 µm und einer Filterfläche von 2,83 cm<sup>2</sup> mittels Zahnradpumpe bei einer Temperatur von 260 °C gedrückt wird. Die Druckzunahme vor dem Filter wird in Bezug auf die geförderte Schmelzemenge aufgezeichnet und die Filtrierbarkeit als Filterbelastungswert (FW) berechnet:  $FW = \text{Druckanstieg } \Delta p \text{ [bar]} \cdot \text{Filterfläche [cm}^2\text{]} / \text{Schmelzemenge [kg]}$ .

- 3.2 Zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer wird unter sonst gleichen Verfahrensbedingungen wie im Beispiel 3.1 eine nach dem Beispiel 2.3 erzeugte Katalysatorlösung benutzt. Die Werte für die Intrinsische Viskosität und für die Filterbelastung sind in Tabelle 1 wiedergegeben.
- 3.3 Zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer wird, wie im Beispiel 3.1 beschrieben, TPA und BDO zusammen mit 76,6 g Katalysatorlösung bei Verwendung von p-Hydroxybenzoesäure nach Beispiel 2.4 eingesetzt. Das hergestellte Produkt besitzt die in Tabelle 1 für die Intrinsische Viskosität und die Filterbelastung angegebenen Werte.
- 3.4 In einem 5 l – Rührreaktor werden 13,2 g einer nach dem Beispiel 2.3 hergestellten Katalysatorlösung, 1316 g DMT und 900 g BDO (einschließlich des BDO in der Katalysatorlösung) eingefüllt. Nach dreimaligen Inertisieren mit Stickstoff wird die Charge unter Rühren bei Normaldruck innerhalb von einer Stunde auf eine Temperatur von 150 °C aufgeheizt, 30 min lang bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 2 Stunden auf eine Temperatur von 235 °C aufgeheizt. Dabei wird das umgeesterte Produkt bei einer Temperatur von 240 °C, einem Druck von 50 mbar über die Dauer von 100 min und einer Rührgeschwindigkeit von 100 min<sup>-1</sup> vorkondensiert. Nach Beendigung der Prepolykondensation wird die Schmelze mittels Stickstoff als Strang aus dem Reaktor gedrückt und auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Pfanne aufgefangen. Die Intrinsische Viskosität und die Filterbelastung werden am gemahlenden Produkt analysiert und sind in Tabelle 1 wiedergegeben.
- 3.5 Zum Zwecke des Vergleichs wird zur diskontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer unter sonst gleichen Verfahrensbedingungen wie im Beispiel 3.1 als Katalysatorlösung Tetrabutylorthotitanat bei Raumtemperatur direkt mit BDO gemischt. Der an dem gemahlenden Produkt ermittelte Wert für die Intrinsische Viskosität ist unverändert, während die Filterbelastung um ein Vielfaches erhöht ist, wie in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

		Beispiele				Vergleichsbeispiel
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	dl/g	0,168	0,170	0,174	0,174	0,165
Filterbelastungswert	bar · cm <sup>2</sup> /kg	5	7	6	6	138

#### 4.0 Diskontinuierliche Polykondensation von PBT-Prepolymeren

Im Anschluss an die Herstellung der PBT-Prepolymere im 5 l – Rührreaktor wird eine Polykondensation bei einer Temperatur von 245 °C und einem Vakuum von 0,5 bar über eine Zeit von insgesamt 180 min durchgeführt. Die anfängliche Drehzahl beträgt 100 min<sup>-1</sup>; nach Erreichen eines bestimmten Referenzmoments wird die Drehzahl bei diesem konstanten Moment bis auf etwa 30 min<sup>-1</sup> zurückgeführt, womit vergleichbare Werte für die Intrinsischen Viskositäten erreicht werden. Im Anschluss an die Polykondensation wird die Produktschmelze als Strang aus dem Rührreaktor gepresst, durch eine Kühlwanne geführt und zu Chips geschnitten. In nachfolgender Tabelle 2 sind die Messergebnisse für die Intrinsische Viskositäten und die Filterbelastung dieser aus den Prepolymeren gemäß den Beispielen 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5 hergestellten Polymere wiedergegeben. Zusätzlich sind die Ergebnisse der COOH-Endgruppenbestimmung angeführt.

Die COOH-Endgruppenkonzentration wird mittels photometrischer Titration mit 0,05 äthanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70:30 Gewichtsteile) bestimmt.

Tabelle 2

		Prepolymere aus Beispielen				Vergleichsbeispiel
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	dl/g	0,847	0,860	0,855	0,852	0,860
Filterbelastungswert	bar · cm <sup>2</sup> /kg	10	9	11	10	98
COOH-Endgruppen	meq./kg	12	13	13	12	13

### 5.0 Kontinuierliche Herstellung von PBT-Prepolymer mit anschließender diskontinuierlicher Polykondensation

5.1 In einem Pastenmischer werden TPA und BDO im Molverhältnis von 1 : 1,5 angerührt und über eine Zahnradpumpe in einer Menge von 2.66 kg/h stationär in einen mantelbeheizten ersten gerührten Reaktor dosiert. Zusätzlich wird in den Sumpf des ersten Reaktors Katalysatorlösung, hergestellt gemäß Beispiel 2.5, mit einem Gehalt von 120 ppm Titan, bezogen auf das Polymer, zusammen mit 1.193 kg/h Mol BDO, bezogen auf TPA, eingespeist. Die Verweilzeit des Veresterungsprodukts im ersten Reaktor beträgt 80 min, die Temperatur 245 °C und der Druck 400 mbar unter Beibehaltung einer konstanten Füllhöhe im ersten Reaktor. Der dabei gebildete Dampf aus Wasser, BDO und THF wird über Kopf kontinuierlich abgezogen, in gekühlten Rezipienten aufgefangen und periodisch der Probenahme zugeführt. Das Veresterungsprodukt gelangt aus dem ersten Reaktor über eine Verbindungsleitung mit Drosselventil zu einem zweiten gerührten Reaktor, in dem das es während einer Verweilzeit von 30 min bei einer Temperatur von 250 °C und einem Druck von 50 mbar unter Beibehaltung einer konstanten Füllhöhe behandelt wird. Der in dem zweiten Reaktor gebildete aus BDO und leichter siedenden Komponenten bestehende Dampf wird über Kopf kontinuierlich abgezogen, in gekühlten Vorlagen aufgefangen und in entsprechender Weise abgeführt. Das in dem zweiten Reaktor entstandene Prepolymer wird über eine Zahnradpumpe in einer Menge von 2 kg/h ausgetragen, in stündlich wechselnden, mit flüssigen Stickstoff gekühlten Metallgefäßen aufgefangen und eingefroren. Eine Probe des Prepolymers wird gemahlen; es betragen die Intrinsische Viskosität 0,256 [dl/g] und die Filterbelastung 18 [bar · cm<sup>2</sup>/kg].

5.2 Zum Vergleich werden bei der vorstehend beschriebenen kontinuierlichen Herstellung von PBT-Prepolymer anstelle von Katalysatorlösung 2,1 Gew.-% Tetrabutylorthotitanat bei Raumtemperatur eingesetzt. Die analytischen Kennwerte einer gemahlenen Probe des Prepolymers betragen für die Intrinsische Viskosität 0,257 [dl/g] und für die Filterbelastung 293 [bar · cm<sup>2</sup>/kg].

- 5.3 Das gemäß Beispiel 5.1 erzeugte PBT-Prepolymer wird unmittelbar nach der Herstellung einer diskontinuierlichen Polykondensation, wie diese im Beispiel 4.0 beschrieben ist, unterworfen. An einer gemahlenen Probe des auf solche Weise hergestellten Polymers werden die Intrinsische Viskosität mit 0,856 [dl/g], die Filterbelastung mit 15 [bar · cm<sup>2</sup>/kg] und die COOH-Endgruppen mit 14 [meq/kg] bestimmt.
- 5.4 Den gleichen Verfahrensbedingungen, wie im Beispiel 4.0 dargestellt, wird das gemäß Beispiel 5.2 hergestellte PBT-Prepolymer unterworfen. Eine Probe des Polymers wird gemahlen; die Kennwerte betragen für die Intrinsische Viskosität 0,862 [dl/g], für die Filterbelastung 308 [bar · cm<sup>2</sup>/kg] und für die COOH-Endgruppen 15 [meq/kg].

Die ermittelten Filterbelastungswerte für die Prepolymere und die Polymere zeigen, dass mit der erfindungsgemäß zusammengesetzten Katalysatorlösungen eine PBT-Veresterung bzw. DMT-Umesterung ohne das Auftreten von Ausfällungen gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Terephthalsäure (TPA), bei dem ein Gemisch aus BDO und TPA in Gegenwart einer Alkyltitanat enthaltenden Katalysatorlösung bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260 °C einer Veresterung und das Produkt der Veresterung einer Polykondensation unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält.
2. Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat (PBT) aus Butandiol (BDO) und Dimethylterephthalat (DMT), bei dem ein Gemisch aus BDO und DMT in Gegenwart einer Alkyltitanat enthaltenden Katalysatorlösung bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 260 °C einer Umesterung und das Produkt der Umesterung einer Polykondensation unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorlösung 0,05 bis 10 Gew.-% Alkyltitanat, 85 bis 99 Gew.-% BDO, 50 bis 50000 ppm Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester und höchstens 0,5 Gew.-% Wasser enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Dicarbonsäure und/oder Hydrocarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester 50 bis 30000 ppm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass BDO mit Alkyltitanat bei Temperaturen von 50 bis 230 °C gemischt und dieser Mischung Dicarbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass BDO mit Dicarbonsäure und/oder Hydrocarbonsäure und/oder Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester bei Temperaturen von 50 bis 230 °C gemischt und dieser Mischung Alkyltitanat zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der Veresterungsstufe ein BDO, Wasser und Dicarbonsäure enthaltendes Dampfgemisch abzieht, Wasser gegebenenfalls zusammen mit leicht siedenden Komponenten abtrennt, das Dampfgemisch kondensiert und dem eine Temperatur von 50 bis 230 °C aufweisenden Kondensat Alkyltitanat zumischt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Dicarbonsäure eine oder mehrere im Gemisch der Terephthalsäure, Isophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxycarbonsäure eine oder mehrere im Gemisch der 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 3-Hydroxybuttersäure, Hydroxypropionsäure und Glykolsäure eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxyalkyldicarbonsäuremonoester die ..... Hydroxybutylterephthalsäure eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkyltitanat Tetrabutylorthotitanat eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatorlösung zusätzlich in mindestens einer der Veresterungsstufen nachgeschalteten Polykondensationsstufe eingebracht wird.



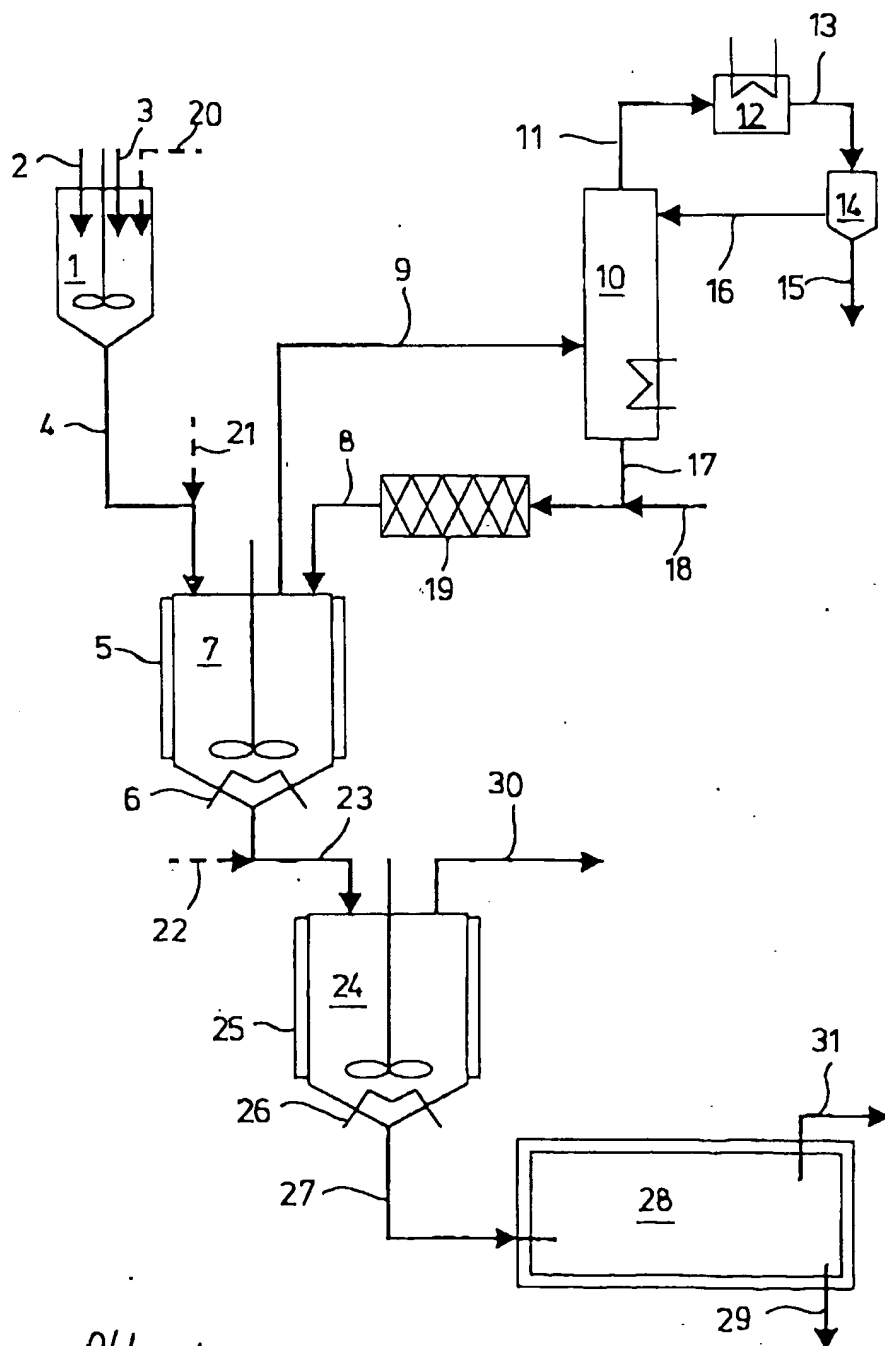


Abb. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PC/EP 02/04182

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/78 C08G63/85 C08G63/183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 28033 A (HEPPLEWHITE IAIN WESLEY ;TIOXIDE SPECIALTIES LTD (GB); RIDLAND JOH) 10 June 1999 (1999-06-10) abstract; claims 1-4,6,15-22 page 2, line 4 - line 9 page 2, line 16 - line 17 page 3, line 5 page 4, line 24 -page 6, line 18 page 7, line 12 - line 19	1-11
X	US 6 166 170 A (PUTZIG DONALD EDWARD) 26 December 2000 (2000-12-26) abstract; claims 1-5,7,41-56 column 1, line 13 - line 18 column 5, line 40 -column 6, line 5 column 6, line 14 - line 37	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2002

Date of mailing of the international search report

02/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5516 Patentplan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04182

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928033	A	10-06-1999	AT 205114 T	15-09-2001
			AU 746951 B2	09-05-2002
			AU 1166499 A	16-06-1999
			BR 9814709 A	03-10-2000
			CA 2309697 A1	10-06-1999
			CN 1280522 T	17-01-2001
			DE 69801596 D1	11-10-2001
			DE 69801596 T2	18-04-2002
			EP 1035916 A1	20-09-2000
			ES 2162478 T3	16-12-2001
			WO 9928033 A1	10-06-1999
			HU 0004493 A2	28-04-2001
			JP 2001524536 T	04-12-2001
			NO 20002782 A	26-06-2000
			NZ 504219 A	30-11-2001
			PL 340912 A1	12-03-2001
			SK 8312000 A3	09-10-2000
			TR 200001539 T2	21-12-2000
			TW 448073 B	01-08-2001
			US 6372929 B1	16-04-2002
US 6166170	A	26-12-2000	WO 0139885 A1	07-06-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04182

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G63/78 C08G63/85 C08G63/183

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	WO 99 28033 A (HEPPLEWHITE IAIN WESLEY ;TIOXIDE SPECIALTIES LTD (GB); RIDLAND JOH) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Zusammenfassung; Ansprüche 1-4,6,15-22 Seite 2, Zeile 4 - Zeile 9 Seite 2, Zeile 16 - Zeile 17 Seite 3, Zeile 5 Seite 4, Zeile 24 -Seite 6, Zeile 18 Seite 7, Zeile 12 - Zeile 19	1-11
X	US 6 166 170 A (PUTZIG DONALD EDWARD) 26. Dezember 2000 (2000-12-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5,7,41-56 Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 18 Spalte 5, Zeile 40 -Spalte 6, Zeile 5 Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 37	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder noch dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ohne Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2002

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schütte, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 02/04182

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928033 A	10-06-1999	AT 205114 T	15-09-2001
		AU 746951 B2	09-05-2002
		AU 1166499 A	16-06-1999
		BR 9814709 A	03-10-2000
		CA 2309697 A1	10-06-1999
		CN 1280522 T	17-01-2001
		DE 69801596 D1	11-10-2001
		DE 69801596 T2	18-04-2002
		EP 1035916 A1	20-09-2000
		ES 2162478 T3	16-12-2001
		WO 9928033 A1	10-06-1999
		HU 0004493 A2	28-04-2001
		JP 2001524536 T	04-12-2001
		NO 20002782 A	26-06-2000
		NZ 504219 A	30-11-2001
		PL 340912 A1	12-03-2001
		SK 8312000 A3	09-10-2000
		TR 200001539 T2	21-12-2000
		TW 448073 B	01-08-2001
		US 6372929 B1	16-04-2002
US 6166170 A	26-12-2000	WO 0139885 A1	07-06-2001